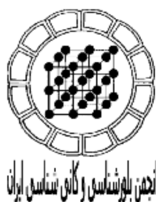
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال سی ام، شمارهٔ دوم، تابستان ۱۴۰۱، از صفحهٔ ۳۶۷ تا ۳۷۸



ویژگی‌های ریزساختاری، نوری و مغناطیسی نانوذرات $Mn_{0/3-x}Ba_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$

احمد قلی زاده*، مرتضی بیرانوند، احمد زاهدی

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۷/۱۹، نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۹/۳۰)

چکیده: اثر جانشانی یون Ba بر ویژگی‌های ساختاری، نوری و مغناطیسی فریت‌های $Mn_{0/3-x}Ba_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$ بررسی شد. نمونه‌ها با پراش‌سنج پرتو ایکس، طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنج نوری مرئی-فرابنفش و مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی مشخصه‌یابی شدند. نتایج ساختاری نشان داد که ساختار نمونه‌ها تا جانشانی $x = 0/20$ کاملاً در یک ساختار مکعبی تک فاز (گروه فضایی $Fd3m$) بلوری شده‌اند، در حالی که فاز ناخالصی BaO در نمونه‌های با $x = 0/25, 0/30$ دیده شد. افت مشاهده شده در مغناطش نمونه‌ها ناشی از حضور یون‌های غیرمغناطیسی Ba^{2+} در جایگاه هشت‌وجهی است. گاف انرژی نمونه‌ها با افزایش جانشانی باریم تا $x = 0/10$ یک روند افزایشی را نشان می‌دهد و در ادامه با جانشانی، کاهش می‌یابد. مقادیر گاف نواری بدست آمده با مقادیر پیشتر گزارش شده برای فریت‌ها هم‌خوانی دارد. هم‌چنین افزایش گاف انرژی نمونه‌ها با افزایش باریم را می‌توان بر پایه تغییرات ساختار الکترونی توضیح داد.

واژه‌های کلیدی: *فریت اسپینل Mn-Cu-Zn؛ روش سیترات-نیترات؛ پراش پرتو ایکس؛ ویژگی‌های مغناطیسی؛ ویژگی‌های نوری.*

مقدمه

نانوذرات فریت به دلیل ویژگی‌های بی‌مانند در مقایسه با مزیت کپه‌ای توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند [۱-۷]. نانوذرات فریت با روش های مختلفی از جمله همرسوبی، گرمابی، سیترات، سل-ژل، مایسل معکوس و آلیاژسازی مکانیکی و ... تهیه می‌شوند. ویژگی‌های این نانومواد به ترکیب و ساختار سطح و در نتیجه روش آماده‌سازی آن‌ها بستگی دارد [۴]. در این پروژهش از روش سیترات برای ساخت نانوذرات فریت استفاده شد. ارزان قیمت بودن پیش ماده‌ها، تهیه ذرات ریز همگن و یکنواخت با واکنش‌پذیری بالا از مزایای این روش هستند. در این جا امولسیون کننده آلی اسیدسیتریک و نیترات‌های فلزی در محلول آبی به عنوان پیش ماده به کار رفتند. دلیل استفاده از نیترات‌های فلزی، حلالیت بالای آن‌ها در حلال آب است [۷].

از فریت‌ها در ساخت موتورهای الکتریکی کوچک استفاده می‌شود که کاربردهای بسیاری در قطعه‌های خودروها و ابزارهای بی‌سیم مانند دریل‌ها و پیچ‌گوشتی‌های برقی و شارژی دارند. آهنرباهای بلندگوها و میکروفون‌ها و نیز درِ یخچال‌ها نیز از فریت‌ها هستند. از ویژگی‌های مهم فریت‌ها نارسانا بودن آنهاست. این ویژگی برای استفاده از آن‌ها در کاربردهایی چون مغزی مبدل و القاگرها بسیار مفید است، زیرا در حضور میدان مغناطیسی متغیر، تغییر میدان موجب القای جریان الکتریکی در مواد رسانا و فلزها شده که این به نوبه‌ی خود باعث ایجاد گرما و اتلاف انرژی می‌شود. این پدیده را ایجاد جریان گردابی می‌نامند؛ از این رو، در چنین مواردی نمی‌توان از آهنرباهای فلزی استفاده کرد. اما آهنرباهای فریت به دلیل عایق بودن، جریان گردابی را به شدت کاهش داده و از اتلاف انرژی به صورت گرما جلوگیری می‌کنند. تراوایی مغناطیسی فریت‌ها بالاست و از این رو برای ساخت تجهیزاتی چون آنتن‌ها به کار می‌روند. برخی از فریت‌ها انرژی ریز موج‌ها فقط در یک راستا

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۰۸۱۶۷۸۱، نمابر: ۵۲۲۰۰۹۰ (۰۲۳۳)، پست الکترونیکی: gholizadeh@du.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.2.13.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.2.367]

جذب کرده و از این رو برای ساخت موج‌برهای ریزموج استفاده می‌شوند [۹،۸].

در ساختار اسپینل مکعبی *AB2O4*، جایگاه‌های هشت‌وجهی *(B)* از جایگاه‌های چاروجهی *(A)* بزرگتر هستند. از آنجا که یون‌های دوظرفیتی بزرگتر از یون‌های سه ظرفیتی هستند، منطقی است که یون‌های دوظرفیتی در جایگاه‌های هشت‌وجهی و یون‌های سه ظرفیتی در جایگاه‌های چاروجهی قرار -گیرند، ولی در فریت روی ($ZnFe_2O_4$) یون‌های دو ظرفیتی بزرگتر روی تمایل به اشغال جایگاه‌های چاروجهی دارند، زیرا آرایش‌های الکترونی آن برای اتصال چاروجهی به یون‌های اکسیژن مناسب‌تر است [۱۰-۱۲]. فریت روی ماده‌ای نیمرسانا با مقاومت الکتریکی بالاست که جریان الکتریکی مستقیم را از خود عبور نمی‌دهد. $ZnFe_2O_4$ کاربردهای گسترده‌ای دارد که از جمله می‌توان به فوتوکاتالیزور [۱۴،۱۳]، تصویربرداری تشدیدی [۱۵]، مواد مغناطیسی، کاتالیزورها و رنگ دانه‌ها اشاره کرده در نانوذرات $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ تهیه شده به روش احتراق ریزموج، برخی از یون‌های Cu^{2+} و Zn^{2+} جایگاه هشت‌وجهی را اشغال می‌کنند و در عوض، برخی از یون‌های Fe^{3+} کوچک تر، به جای یون‌های بزرگ تر Cu^{2+} و Zn^{2+} می‌توانند در جایگاه چاروجهی قرار گیرند [۱۷،۱۶].

نانوذرات $Mg_xMn_{0/3-x}Cu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_3O_4$ و *NiCuZn* با روش سیترات نیترات تهیه شدند [۱۹،۱۸]. بر پایه پژوهش‌های پیشین پیرامون نانوذرات $Mg_xMn_{0/3-x}Cu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_3O_4$ تهیه شده به روش سیترات، در فریت منگنز(منیزیم)-روی-مس، یون‌های Mg^{2+} می‌تواند در جایگاه *A* و *B* بنشینند، اما تمایل به اشغال جایگاه *A* دارند [۱۸]. یون‌های Fe^{3+} در هر دو جایگاه وجود دارند. هم‌چنین منگنز تمایل شدیدی به حضور در جایگاه‌های *A* و *B* دارد. در نانوذرات فریت *NiCuZn* تهیه شده به روش سیترات نیترات، یون نیکل تنها تمایل به اشغال جایگاه *B* دارد، در حالی که Cu^{2+} می‌تواند هر دو جایگاه *A* و *B* را اشغال کند [۱۹]. جایگزینی یون‌های Cu^{2+} با Ni^{2+} در جایگاه هشت‌وجهی *B* سبب کاهش مغناطش اشباع می‌شود. افزون بر این، نتایج نشان می‌دهند که در نتیجه توزیع تصادفی کاتیون ها در دو جایگاه *A* و *B*، مقدار مغناطش در این دو جایگاه متغیر است.

بررسی‌ها نشان می‌دهد که در نانوذرات فریت $Mg_{0/3-x}Ba_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$ تهیه شده به روش سیترات نیترات، یون‌های Mg^{2+} می‌تواند در جایگاه‌های *A* و *B* بنشینند، اما تمایل به اشغال جایگاه *A* داشته و یون‌های Fe^{3+} در هر دو جایگاه وجود دارند [۲۰]. با توجه به بزرگتر بودن شعاع یونی Ba^{2+} نسبت به بقیه کاتیون‌های دوظرفیتی موجود در جایگاه‌های چاروجهی و هشت‌وجهی، انتظار می رود که Ba^{2+} بیشتر در جایگاه هشت‌وجهی بنشیند. هم‌چنین بررسی نانوذرات $Mn_{0/3-x}Cd_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$ تهیه شده به روش سیترات نیترات نشان می‌دهد که یون‌های Mn^{2+} می‌توانند در جایگاه‌های *A* و *B* بنشیند و یون‌های Fe^{3+} در هر دو جایگاه وجود دارند [۲۱]. با وجود کمتر بودن نفوذپذیری مغناطیسی *(Mg, Mn)CuZn* نسبت به *NiCuZn*، اما به‌دلیل مشکلاتی که در ساخت تراشه‌های الکترونیکی بر پایه فریت *NiCuZn* وجود دارد، پیشنهاد شده است که از این فریت‌های با مقاومت بالا، دمای کوری به نسبت بالا، مغناطوتنگش کم، پایداری در محیط و کم هزینه استفاده شود [۱۸، ۲۰، ۲۱]. به‌هر حال، ساخت سرامیکی این فریت‌ها، کارایی آن‌ها را به دلیل افزایش رسانندگی الکتریکی و تشدید دیواره حوزه‌ای محدود می‌سازد و ساخت دمای پایین این مواد نقش کلیدی دارد، زیرا با تهیه آنها در مقیاس نانو مشکل حل می‌شود. برای این مواد در حالت تک حوزه‌ای تشدید دیواره حوزه‌ای ممکن نیست و در نتیجه این نانومواد را می‌توان در بسامدهای بالا به‌کار برد [۱۸، ۲۰، ۲۱]. در این پژوهش، ویژگی‌های ساختاری، نوری و مغناطیسی فریت اسپینل $Mn_{0/3-x}Ba_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$ ($x = 0/00, 0/05, 0/10, 0/15, 0/20, 0/25, 0/30$) بررسی می‌شود. از آنجا که شعاع یونی Ba^{2+} نسبت به بقیه یون‌های دوظرفیتی موجود در جایگاه‌های چاروجهی و هشت‌وجهی بیشتر است، انتظار می‌رود که جانشانی یون‌های Ba^{2+} در جایگاه هشت‌وجهی اثر زیادی بر ویژگی‌های نوری و مغناطیسی فریت منگنز-مس-روی داشته باشد. نتایج نشان می‌دهد که اگرچه با جانشانی یون‌های Ba^{2+} در جایگاه هشت‌وجهی مغناطش اشباع فریت $Mn_{0/3-x}Ba_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$ کمی کاهش می‌یابد، اما از این جانشانی می‌توان در تنظیم گاف انرژی نمونه $MnCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$ برای کاربردهای فتوولتایی و فوتوکاتالیزوری استفاده کرد.

روش بررسی

نیترات منگنز $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$، نیترات باریم $Ba(NO_3)_2 . 4H_2O$، نیترات مس $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$، نیترات

روی $Zn(NO_3)_2.4H_2O$، نیترات آهن $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ و اسید سیتریک $C_6H_8O_7.H_2O$ از شرکت سیگما آلدریچ خریداری شدند.

برای تهیه نمونه‌های $Mn_{0٫3-x}Ba_xCu_{0٫2}Zn_{0٫5}Fe_2O_4$، نخست بر پایه عنصرسنجی، مقدار مناسبی از نیترات منگنز $Mn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$، نیترات باریم $Ba(NO_3)_2.4H_2O$، نیترات مس $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$، نیترات روی $Zn(NO_3)_2.4H_2O$ و نیترات آهن $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ جداگانه در کمترین مقدار آب حل شدند. همچنین محلولی از اسید سیتریک (با نسبت مولی اسید سیتریک به کل مول نیترات‌های فلزی برابر با یک) تهیه گردید و سرانجام همه محلول‌ها مخلوط شده و همزن کاملا حل شد. سپس محلول آماده شده در فور آزمایشگاهی با دمای ۸۰ $°C$ به مدت ۲۴ ساعت کاملا خشک گردید و پس از پودر شدن، درون کوره ۵۰۰ $°C$ به مدت ۳ ساعت قرار داده شد.

الگوهای پراش پرتو ایکس (*XRD*) نمونه‌های پودری با پراش سنج مدل *Advanced-D*۸ شرکت *Bruker*، مجهز به منبع تابش *Cu-Kα* (λ = 1٫54068 Å) و یک صافی نیکل در گستره‌ی 2θ = 20-80° در دمای اتاق ثبت شد. هم‌چنین برای کمک به تفسیر بهتر نتایج *XRD*، طیف تبدیل فوریه فروسرخ (*FTIR*) نمونه‌ها با دستگاه *PerkinElmer* در دمای اتاق ثبت گردید. تحلیل ساختاری نمونه‌ها از جمله تعیین دقیق ساختار بلوری و ثابت شبکه به روش ریتولد با استفاده از برنامه *Fullprof* انجام شد. میانگین اندازه بلورک (D) و ریزکرنش (ε) از روش هالدر–واگنر (*H-W*) به دست آمد [۲۲]:

$$\left(\frac{\beta^*_{hkl}}{d^*_{hkl}}\right)^2 = \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 + \left(\frac{\beta^*_{hkl}}{{d^*_{hkl}}^2}\right)\left(\frac{1}{D}\right) \qquad (۱)$$

در این رابطه $\beta^*_{hkl} = \frac{\beta_{hkl}\cos\theta}{\lambda}$، $d^*_{hkl} = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$ و β_{hkl} پهنای قله در نیم شدت بیشینه (*FWHM*) است. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر–میدانی (*FE-SEM*) مدل *MLRA*3 انجام شد و اندازه متوسط دانه با نرم‌افزار *particle Size digimizer* محاسبه شد. هم‌چنین با طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (*EDX*) متصل به میکروسکوپ *FE-SEM*، درصد اتمی و درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده ترکیب تعیین شدند. ویژگی‌های نوری نمونه‌ها، براساس طیف جذبی آنها که با طیف‌سنج *UV-Vis* مدل۴۸۰۲ *UNICO* در ناحیه فرابنفش ثبت شد بررسی گردید. گاف انرژی این نانوذرات با استفاده از روش تاوک و از برونیابی قسمت خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ (انرژی فوتون برحسب الکترون ولت) بدست آمدند [۲۳]. منحنی‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها با مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (*VSM*) مدل *Lake Shore* 7400 در دمای اتاق و در میدان‌های مغناطیسی تا ۲ T ثبت شدند.

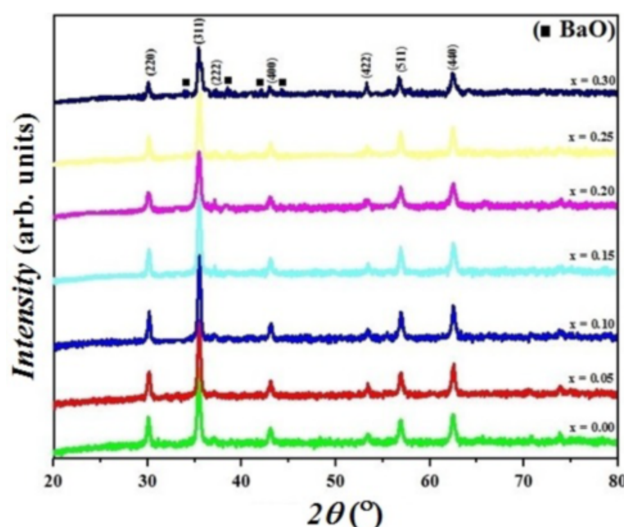
بحث و بررسی

الگوهای *XRD* نانوذرات $Mn_{0٫3-x}Ba_xCu_{0٫2}Zn_{0٫5}Fe_2O_4$ با x = 0٫00, 0٫05, 0٫10, 0٫15, 0٫20, 0٫25, 0٫30 در شکل ۱ نشان داده شده است. شاخص‌های میلر (hkl) قله‌های پراش فاز اسپینل نیز در شکل مشخص شده‌اند که متناظر با صفحه‌های (220)، (311)، (222)، (400)، (422)، (511) و (440) هستند و قله ارجح در راستای صفحه‌ی (311) دیده شده است. بررسی‌های ساختاری بسته نرم افزاری *Xpert* برای نمونه‌های با x = 0٫00, 0٫05, 0٫10, 0٫15, 0٫20، تشکیل ساختار اسپینل مکعبی با گروه فضایی $Fd3m$ کارت استاندارد *JCPDS* به شماره ۲۳۹۹-۴۷، هم‌خوانی دارد [۲۰]) بدون حضور فاز ناخالصی را تأیید کرد. این در حالی است که برای نمونه‌های با x = 0٫25, 0٫30 قله‌های پراشی فاز ناخالصی *BaO* افزون بر فاز اسپینل در الگوهای *XRD* (شکل ۱) دیده شدند. برای بررسی‌های ساختاری دقیق‌تر و محاسبه ثابت شبکه‌ای، برازش ریتولد الگوهای پراش پرتو X نمونه‌ها با نرم افزار *Fullprof* انجام شد.

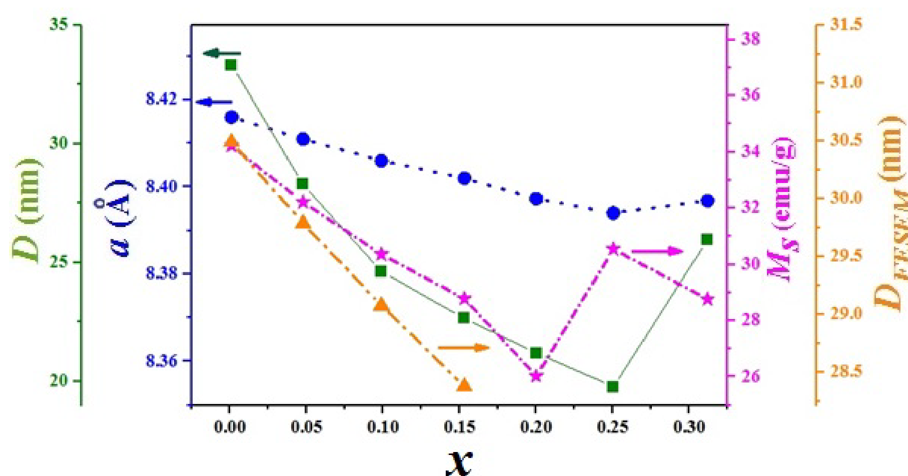
ثابت شبکه همه نمونه‌ها در جدول ۱ و نمودار تغییرات آن در شکل ۲ آورده شده است. ثابت شبکه با افزایش مقدار باریم یک روند کاهشی را نشان می‌دهد. شعاع یون‌های Mn^{2+}، Ba^{2+}، Zn^{2+}، Cu^{2+}، Zn^{2+}، Fe^{2+}، Fe^{3+}، O^{2-} در جایگاه چاروجهی به ترتیب برابر 0٫66، 0٫84، 0٫62، 0٫60، 0٫63، 0٫49، 1٫38 Å و در جایگاه هشت‌وجهی به ترتیب 0٫83، 1٫36، 0٫73، 0٫74، 0٫77 ، 0٫64، 1٫40 Å است [۲۴]. باریم با توجه به شعاع یونی به اجبار باید در جایگاه بزرگتر هشت‌وجهی ساختار اسپینلی بنشیند و انتظار می‌رود که حضور یون بزرگتر باریم به جای یون کوچکتر منگنز ثابت شبکه را افزایش دهد. به‌هر حال، رفتار غیرمنتظره ثابت شبکه‌ای با افزایش جانشانی باریم نشان‌دهنده‌ی توزیع متفاوت کاتیون‌های جایگاه چاروجهی و هشت‌وجهی است. از آنجا که جایگاه هشت‌وجهی به اندازه رادیکال ۳ برابر بیشتر از جایگاه چاروجهی در تغییرات

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.2.13.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.2.367]

ثابت شبکه‌ای اثردار، یک توجیه برای این کاهش ثابت شبکه و جایگشت کاتیون‌ها، حضور یون‌های روی، مس و منگنز با شعاع یونی بزرگتر از آهن در جایگاه چاروجهی و انتقال یون‌های سه‌-ظرفیتی آهن به جایگاه هشت‌وجهی است. این تغییرات به کاهش پارامتر وارونی در ساختار اسپینل منجر می‌شود.



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو X نانوذرات $Mn_{0/3-x}Ba_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$.



شکل ۲ تغییرات ثابت شبکه، اندازه بلورک، مغناطش اشباع و اندازه ذرات D_{FE-SEM} نمونه‌های فریت $Mn_{0/3-x}Ba_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$.

جدول ۱ مقادیر ثابت شبکه‌ای (a)، اندازه بلورک (D_{H-W}) و ریزکرنش (ε) محاسبه شده به روش هالدر-واگنر، چگالی نظری، چگالی تجربی، درصد تخلخل و اندازه ذره محاسبه شده از تصاویر FESEM (D_{FESEM}).

نمونه	a (Å)	D_{H-W} (nm)	$\varepsilon\times10^3$ (بی‌بعد)	ρ_{XRD}(g/cm^3)	ρ_{exp} (g/cm^3)	P (%)	D_{FESEM} (nm)
x =۰٫۰۰	۸٫۴۱۶	۳۰٫۳۱	۳٫۹۳	۵٫۲۹۲	۵٫۱۰۱	۳٫۶۰۹	۳۰٫۴۹
x =۰٫۰۵	۸٫۴۱۲	۲۸٫۳۰	۴٫۴۷	۵٫۳۹۳	۵٫۲۰۲	۳٫۵۴۱	۲۹٫۷۹
x =۰٫۱۰	۸٫۴۰۶	۲۷٫۶۳	۵٫۲۷	۵٫۴۹۶	۵٫۱۷۳	۵٫۸۷۷	۲۹٫۰۸
x = ۰٫۱۵	۸٫۴۰۲	۲۴٫۹۸	۳٫۸۴	۵٫۵۹۷	۵٫۳۰۸	۵٫۱۶۳	۲۸٫۳۸
x =۰٫۲۰	۸٫۳۹۸	۲۳٫۹۸	۵٫۷۱	۵٫۶۹۶	۵٫۴۶۵	۴٫۰۵۵	ــــــ
x =۰٫۲۵	۸٫۳۹۴	۱۹٫۷۶	۵٫۲۹	۵٫۷۹۸	۵٫۵۵۶	۴٫۱۷۳	ــــــ
x =۰٫۳۰	۸٫۳۹۵	۲۵٫۹۸	۳٫۸۴	۵٫۸۸۸	۵٫۶۵۰	۴٫۰۴۲	ــــــ

منحنی‌های برازش خطی $(\frac{\beta_{hkl}}{d^{*}_{hkl}})^2$ نسبت به $(\frac{\beta^{*}_{hkl}}{d^{*2}_{hkl}})$ به روش H-W برای همه نمونه‌ها در شکل ۳ آورده شده‌اند. در روش H-W، اندازه متوسط بلورک (D_{H-W}) براساس عکس شیب منحنی برازش خطی و ریز کرنش (ε) با استفاده از ریشه دوم عرض از مبدا بدست می‌آیند. مقادیر اندازه بلورک و ریزکرنش به دست آمده در جدول ۱ آورده شده‌اند.

چگالی نظری (ρ_{XRD}) همه نمونه‌ها از رابطه زیر محاسبه شد [۲۲]:

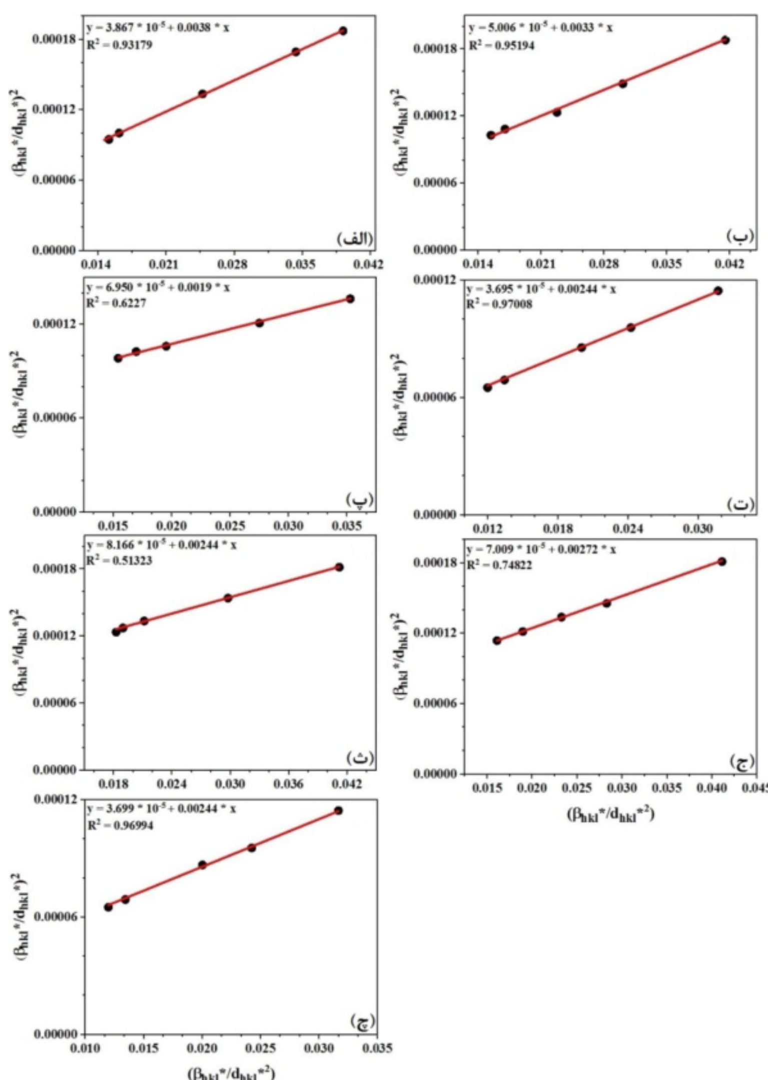
$$\rho_{XRD}=\frac{8M}{N_A a^3} \quad (۲)$$

که M جرم مولی $Mn_{0/3-x}Ba_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$، N_A عدد آووگادرو و a ثابت شبکه هستند. افزایش چگالی نظری با درصد جانشانی باریم سنگین‌تر از منگنز نشان می‌دهد که روند افزایشی جرم فرمولی بر تغییرات کاهشی ثابت شبکه غلبه کرده است. همچنین، چگالی تجربی (ρ_{exp}) همه نمونه‌ها با اندازه-گیری سطح قرص ساخته شده، ضخامت و جرم آن بدست آمد [۲۵].

براساس چگالی‌های نظری و تجربی درصد تخلخل (P) نمونه‌ها از رابطه زیر محاسبه شد [۲۲]:

$$P=\frac{\rho_{XRD}-\rho_{\exp}}{\rho_{XRD}}\times 100 \quad (۳)$$

مقادیر چگالی نظری، چگالی تجربی، و تخلخل در جدول ۲ آورده شده است. چنان که دیده می‌شود، مقادیر تخلخل همه نمونه‌ها تقریبا برابر و پایین است.



شکل ۳ برازش خطی منحنی‌های $(\frac{\beta_{hkl}}{d^{*}_{hkl}})^2$ نسبت به $(\frac{\beta^{*}_{hkl}}{d^{*2}_{hkl}})$ به روش هالدر-واگنر برای نمونه‌های (الف) $x = 0/00$، (ب) $x = 0/05$، (پ) $x = 0/10$، (ت) $x = 0/15$، (ث) $x = 0/20$، (ج) $x = 0/25$ و (چ) $x = 0/30$.

جدول ۲ مقادیر پارامترهای مغناطیسی بدست آمده از برازش منحنی نزدیک شدن به اشباع.

نمونه	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)	$\chi \times ۱۰^{۴}$ (emu/gOe)	$b \times ۱۰^{۴}(Oe^{۲})$	$c \times ۱۰^{۲}(Oe^{۳})$
$x =$ ۰/۰۰	۷۵/۴۵	۵/۶۵	۳۲/۷۳	۵/۷۶	۵/۵۹	۱/۲۷
$x =$ ۰/۰۵	۷۲/۸۲	۵/۳۵	۳۰/۸۸	۶/۰۷	۴/۹۶	۱/۲۶
$x =$ ۰/۱۰	۵۶/۲۱	۴/۱۰	۲۹/۳۵	۶/۰۴	۵/۱۵	۱/۳۲
$x =$ ۰/۱۵	۵۷/۲۶	۴/۰۱	۲۸/۴۸	۴/۴۸	۵/۰۱	۱/۳۰
$x =$ ۰/۲۰	۷۶/۳۳	۴/۵۵	۲۵/۵۴	۴/۸۹	۴/۹۴	۱/۲۸
$x =$ ۰/۲۵	۷۷/۰۱	۴/۸۵	۲۷/۳۸	۵/۱۴	۵/۲۸	۱/۳۲
$x =$ ۰/۳۰	۶۲/۱۲	۳/۷۲	۲۵/۱۳	۶/۱۰	۴/۶۶	۱/۲۹

تصاویر *FESEM* نمونه‌های با $x = 0/00, 0/05, 0/10, 0/15$ در شکل ۴ آورده شده است. چنان که دیده می‌شود، ریخت-شناسی سطحی نمونه‌ها شامل کلوخه‌های تشکیل شده از مجموعه ای از نانوذرات به هم چسبیده است. نمودار ستونی توزیع اندازه ذرات فریت اسپینل $Mn_{0/3-x}Ba_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$ برای $x = 0/00, 0/05, 0/10,$ $0/15$ رسم شد و میانگین اندازه ذره (D_{FESEM}) از برازش آن با تابع توزیع لگاریتم عادی به دست آمد [۲۶].

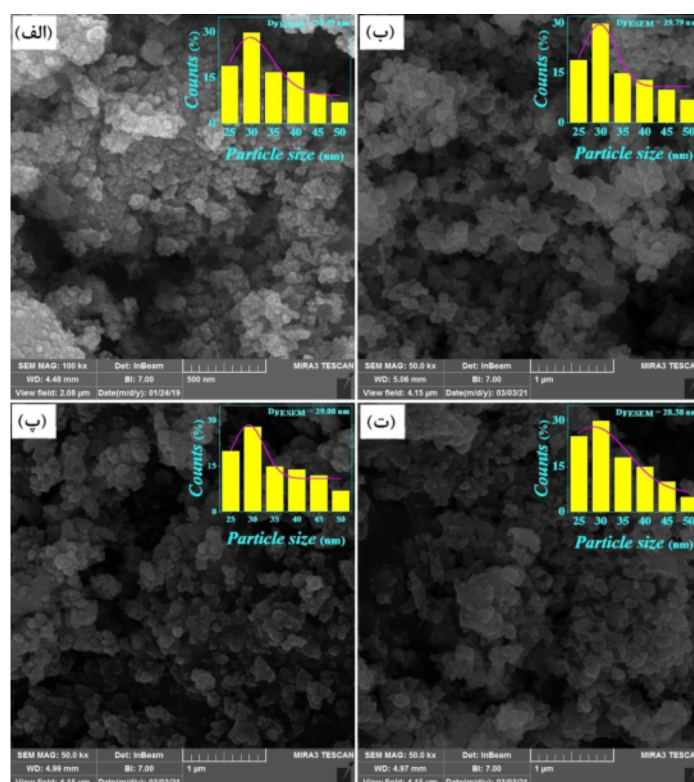
$$P(\mathrm{d}) = \frac{1}{d\,\sigma_d\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{1}{2\sigma_d^2}\ln\left(\frac{d}{D_{FESEM}}\right)\right) \qquad (۴)$$

مقادیر D_{FESEM} محاسبه شده به این روش در جدول ۱ آورده شده و در شکل ۲ رسم شده‌اند. چنان که دیده می‌شود، رفتار ثابت شبکه، اندازه بلورک و اندازه ذرات $(D_{FE\text{-}SEM})$ هم‌خوانی دارند.

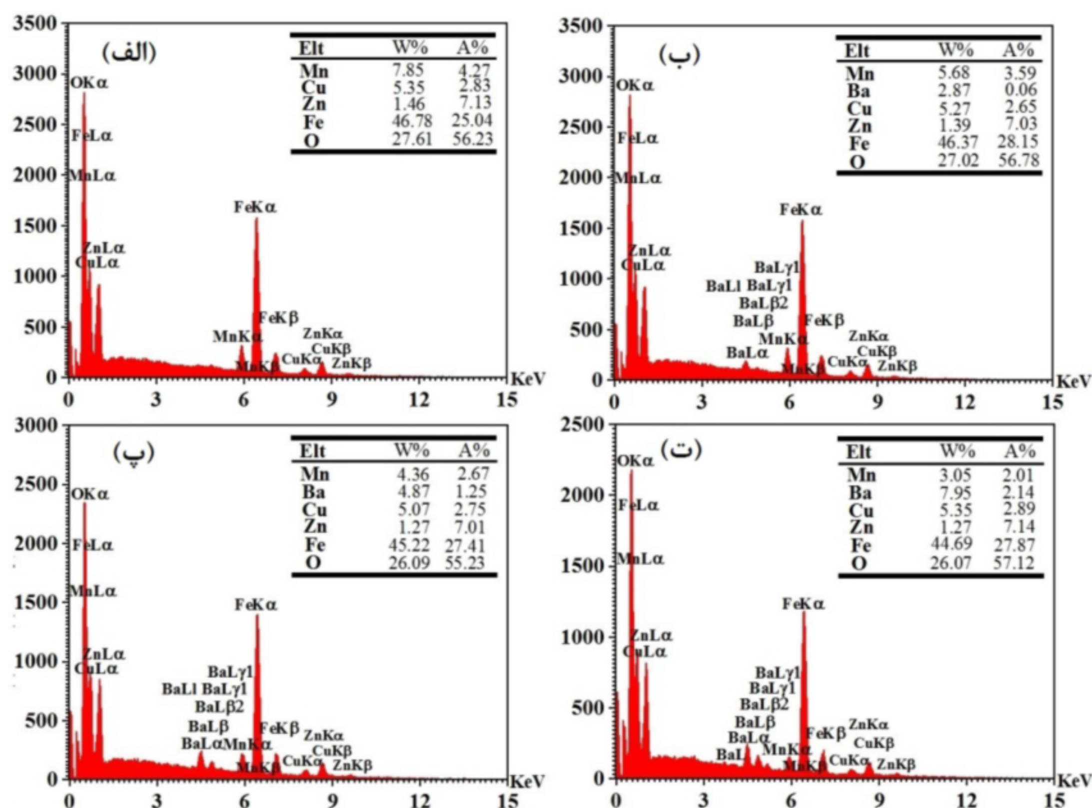
طیف‌های تجزیه عنصری *EDX* نانوذرات $Mn_{0/3-x}Ba_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$ در شکل ۵، آورده شده‌اند که خطوط انرژی مربوط به عناصر *Mn*، *Ba*، *Cu*، *Zn*، *Fe*، *O* دیده می‌شوند. درصد اتمی و درصد وزنی محاسبه شده از روی طیف برای عناصر تشکیل دهنده نمونه‌ها در جدول در شکل ۵ آورده شده است. داده‌های این جداول همخوانی بسیار خوبی با مقادیر فرمولی هر نمونه دارند.

طیف فروسرخ نمونه‌ها در گستره عدد موج ۴۰۰ تا cm^{-1} ۹۰۰ در شکل ۶ آورده شده است. این طیف‌ها دو نوار جذب شدید را حدود ۴۵۰ و cm^{-1} ۵۶۰ نشان می‌دهند که ویژگی مشترک همه فریت‌های اسپینلی و به طور عمده ناشی از ارتعاش‌های آهن-اکسیژن هستند [۱۹]. نوار بسامدی υ_1 پیرامون cm^{-1} ۵۶۰ مربوط به ارتعاش‌های ذاتی اکسیژن-فلز در جایگاه چاروجهی و نوار بسامدی υ_2 پیرامون cm^{-1} ۴۵۰ نشانگر ارتعاش‌های ذاتی اکسیژن-فلز در در جایگاه هشت‌وجهی است [۱۹]. تفاوت در مکان نوارها ناشی از تغییر طول پیوند Fe^{3+}-O^{2-} در جایگاه‌های چاروجهی و هشت‌وجهی است. هم-چنین ظاهر شدن این دو نوار در نمونه‌ها تاییدی بر تشکیل ساختار اسپینل است. به هر حال، مکان نوارها وابسته به عواملی چون روش آماده‌سازی، اندازه دانه و شرایط گرمادهی است [۲۲]. با توجه به شکل ۶، مقدار υ_1 در جایگاه چاروجهی برای همه نمونه‌ها تقریبا ثابت است، اما υ_2 در جایگاه هشت‌وجهی نمونه‌ها یک روند کاهشی را تا $x = 0/20$ و سپس برای $x = 0/25, 0/30$ یک روند افزایشی را نشان می‌دهد. تغییرات کاهشی υ_2 را می‌توان براساس جرم و شعاع بزرگتر یون باریم شرکت‌کننده در جایگاه هشت‌وجهی توضیح داد. جرم و شعاع یونی *Ba* نسبت به بقیه یون‌های دوظرفیتی جایگاه‌های چاروجهی و هشت‌وجهی بیشتر است و از تغییرات کاهشی υ_2 نیز می‌توان دریافت که *Ba* بیشتر در جایگاه هشت‌وجهی نشسته است.

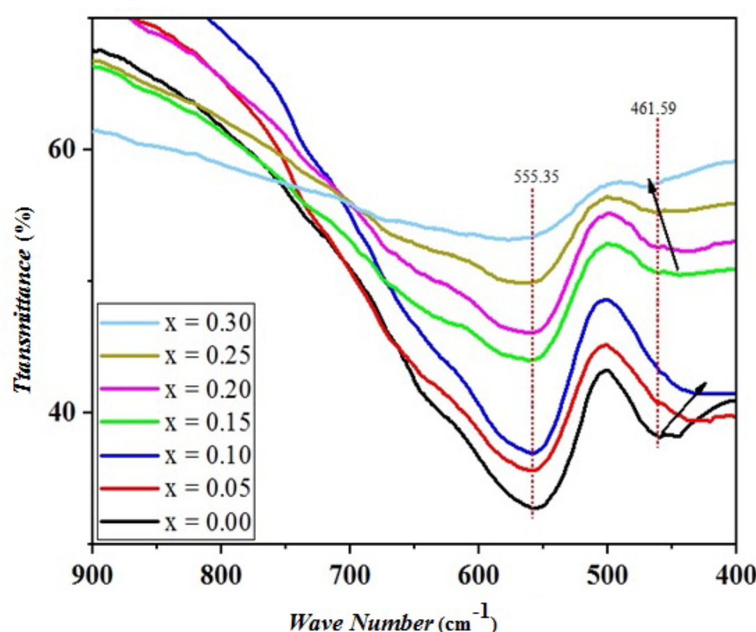
[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.2.13.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.2.367]



شکل۴ توزیع لگاریتم عادی نانو ذرات $Mn_{0/3-x}Ba_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$ به همراه برازش آن‌ها برای نمونه‌های (الف) $x = 0/00$ (ب) $x = 0/05$ (پ) $x = 0/10$ و (ت) $x = 0/15$.



شکل ۵ طیف EDX نانوذرات $Mn_{0/3-x}Ba_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$ با (الف) $x = 0/00$، (ب) $x = 0/05$، (پ) $x = 0/10$، (ت) $x = 0/15$.



شکل ۶ طیف تبدیل فروسرخ نانوذرات $Mn_{0/3-x}Ba_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$.

حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های $Mn_{0/3-x}Ba_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$ در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. مقادیر مغناطش اشباع نمونه‌ها (M_s)، میدان وادارندگی (H_c) مغناطش مانده (M_r) آنها از این منحنی‌ها قابل استخراج هستند. قانون نزدیک شدن به اشباع فرومغناطیس به طور گسترده برای تحلیل منحنی‌های مغناطش مواد مغناطیسی نرم استفاده می‌شود. با توجه به این قانون، مغناطش نانوذرات فرومغناطیس در حد میدان‌های بالا برحسب میدان مغناطیسی از رابطه زیر پیروی می‌کند [۱۹-۲۱].

$$M(H) = M_s\left[1-\left(\frac{b}{H^2}\right)-\left(\frac{c}{H^3}\right)\right]+\chi H \quad (۵)$$

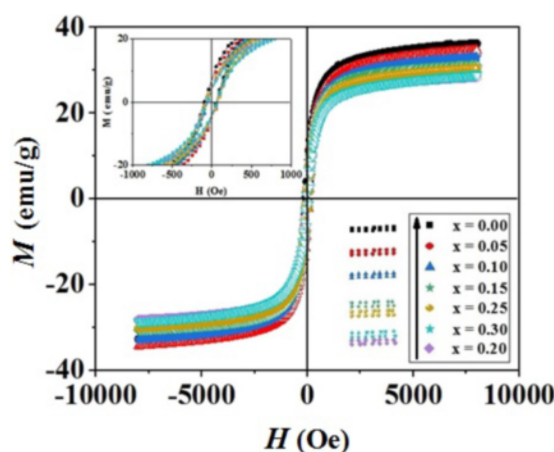
در این رابطه، M_{s-f} سهم مغناطش اشباع فرومغناطیس است. برازش منحنی‌های مغناطش همه نمونه‌ها با این رابطه درشکل ۸ نشان داده شده است.

در ساختار فریت‌های اسپینل، براساس نظریه نیل، کاتیون-ها در دو زیرشبکه مختلف چاروجهی (A) و هشت‌وجهی (B) قرار می‌گیرند. با توجه به این نظریه، برهم‌کنش ابرتبادلی A-B بر برهم‌کنش‌های درون شبکه‌ای A-A و B-B غالب است. گشتاورهای مغناطیسی در هر زیرشبکه موازی و نسبت به هم به صورت پادموازی سمتگیری می‌کنند. گشتاور مغناطیسی کل به گشتاور مغناطیسی جایگاه‌های A و B وابسته است. مغناطش کل افزون بر توزیع کاتیون‌ها در این دو جایگاه، به عواملی چون دما، فرآیند، ترکیب شیمیایی، اندازه دانه و چگالی وابسته است [۱۹ و ۲۲]. بر این اساس مغناطش اشباع از رابطه زیر به دست می‌آید [۱۹-۲۲]:

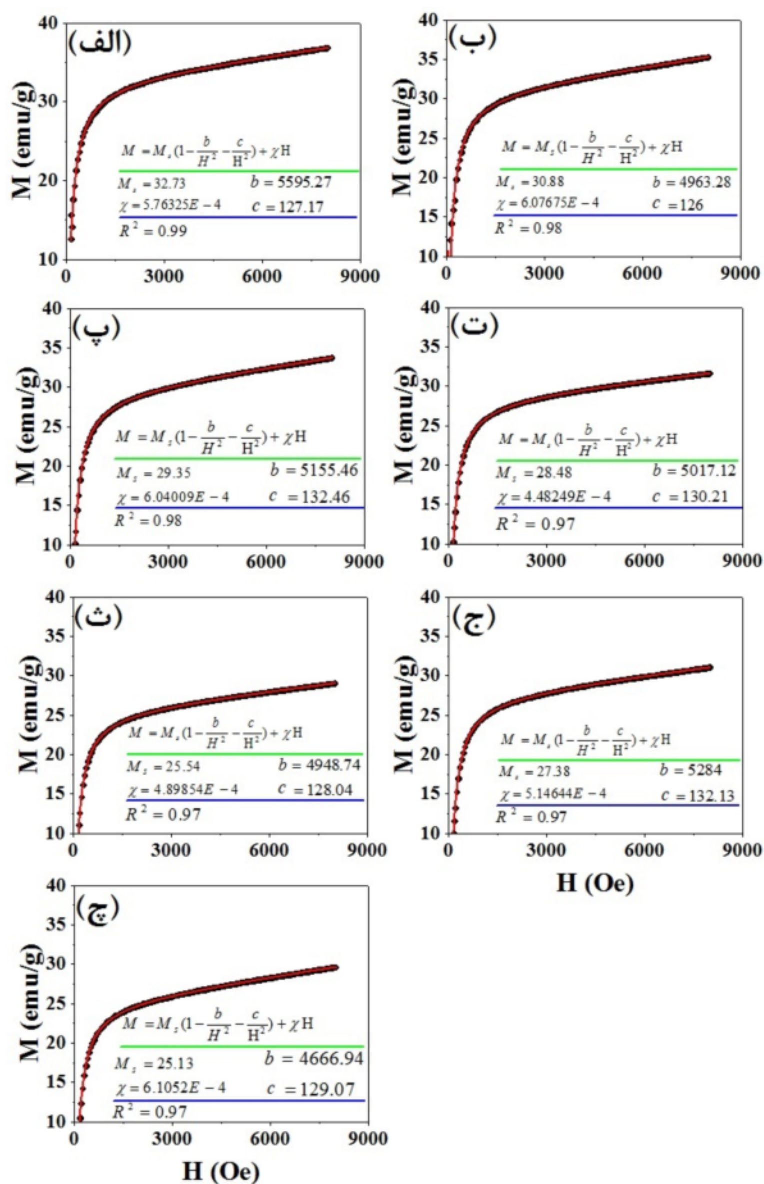
$$M_s = |M_B - M_A| \quad (۶)$$

که M_A و M_B به ترتیب نشان‌دهنده مغناطش یون‌ها در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی هستند. با افزایش جانشانی Ba^{2+} به جای Mn^{2+}، کاهشی در مغناطش اشباع نمونه‌ها دیده می‌شود. با توجه به رابطه (۶)، کاهش مغناطش اشباع نمونه‌ها بیانگر حضور یون‌های غیرمغناطیسی Ba^{2+} در جایگاه هشت‌وجهی است.

ویژگی‌های نوری نانوذرات $Mn_{0/3-x}Ba_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$، با استفاده از طیف جذبی آنها در ناحیه مرئی-فرابنفش بررسی شد. گاف انرژی مستقیم همه نمونه‌های مورد بررسی از برونیابی قسمت خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ بدست آمد (شکل ۹). گاف انرژی نمونه‌ها با افزایش جانشانی باریم تا $x = 0/10$ یک روند افزایشی را نشان می‌دهد و در ادامه با جانشانی باریم کاهش می‌یابد. مقادیر گاف نواری بدست آمده با مقادیر بیشتر گزارش شده برای فریت‌ها هم‌خوانی دارد [۲۷-۲۸]. هم-چنین تغییرات گاف انرژی را می‌توان بر اساس تغییرات ساختار الکترونی نمونه‌ها ناشی از تغییرات طول پیوند Fe-O و زاویه‌ی پیوند Fe-O-Fe توضیح داد.



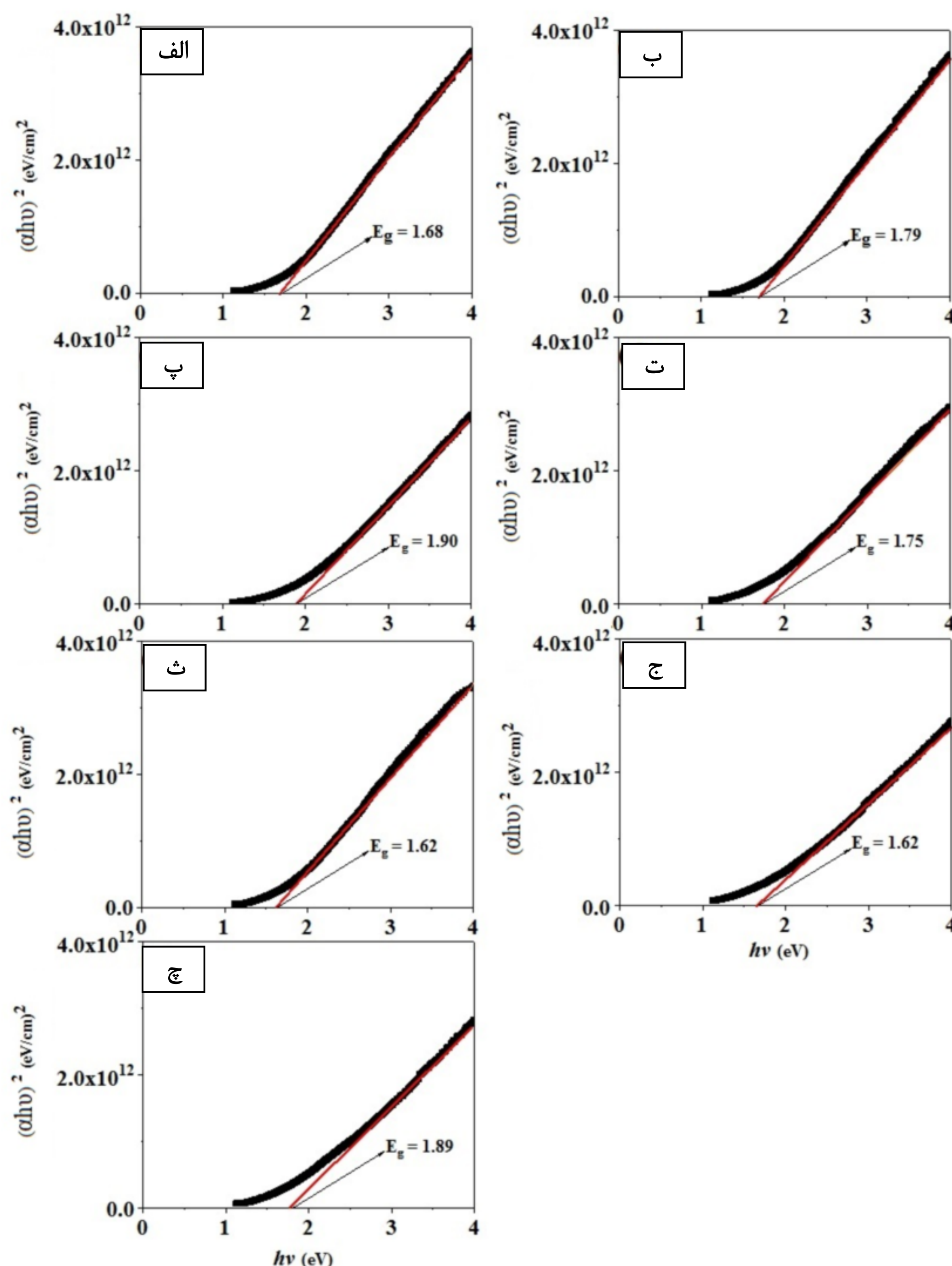
شکل ۷ منحنی پسماند نانوذرات $Mn_{0/3-x}Ba_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$



شکل ۸ برازش قانون نزدیک شدن به اشباع منحنی مغناطش نانوذرات $Mn_{0/3-x}Ba_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$ برای (الف) $x = 0/00$ (ب) $x = 0/05$ (پ) $x = 0/10$ (ت) $x = 0/15$ (ث) $x = 0/20$ (ج) $x = 0/25$ (چ) $x = 0/30$.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.2.13.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.2.367]

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.2.13.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.2.367]



شکل ۹ برون‌یابی قسمت خطی نمودار $(\alpha h\upsilon)^2$ نسبت به $(h\upsilon)$ برای نانوذرات $Mn_{0/3-x}Ba_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$ با (الف) $x = 0/00$ (ب) $x = 0/05$ (پ) $x = 0/10$ (ت) $x = 0/15$ (ث) $x = 0/20$ (ج) $x = 0/25$ (چ) $x = 0/30$.

برداشت

در این پژوهش، ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی فریت اسپینل $Mn_{0/3-x}Ba_xCu_{0/2}Zn_{0/5}Fe_2O_4$ تهیه شده به روش سیترات- نیترات بررسی شد. مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها براساس الگوهای *XRD* تشکیل ساختار اسپینل مکعبی با گروه فضایی $Fd3m$ را تایید می‌کند. ثابت شبکه برای جانشانی تا $x = 0/2$ یک روند کاهشی را نشان می‌دهد که این رفتار را می‌توان به توزیع متفاوت کاتیون‌های جایگاه‌های چاروجهی و هشت‌وجهی نسبت داد. با توجه به نتایج می‌توان گفت که تغییرات اندازه بلورک در واقع از تغییرات ثابت شبکه پیروی

می‌کند. کاهش اندازه ذرات بدست آمده از تصاویر *FESEM* نیز با کاهش مقادیر ثابت شبکه و اندازه بلورک‌ها هم‌خوانی دارد. هم‌چنین حضور دو نوار υ_1 و υ_2 حدود ۴۵۰ و ۵۶۰ cm^{-1} در طیف فروسرخ نمونه‌ها تاییدی بر تشکیل ساختار اسپینل مکعبی نمونه‌هاست و هم‌چنین نتایج نشان داد که باریم در جایگاه هشت‌وجهی قرار گرفته است. با افزایش جانشانی Ba^{2+} به جای Mn^{2+}، کاهشی در مغناطش نمونه‌ها برای همه جانشانی‌ها دیده می‌شود که گویای حضور یون‌های غیرمغناطیسی Ba^{2+} در جایگاه هشت‌وجهی و فشار به یون‌های Mn^{2+} (با ۵ μ_B) در جایگاه هشت‌وجهی و انتقال آن‌ها به جایگاه چاروجهی است. این امر باعث کاهش مغناطش نمونه‌ها بر اساس رابطه نیل می‌شود. مقادیر گاف انرژی مستقیم نمونه‌ها یک بیشینه را برای جانشانی $x = 0/10$ نشان می‌دهد. تغییرات گاف انرژی نمونه‌ها را می‌توان براساس تغییرات ساختار الکترونی نمونه‌ها ناشی از تغییرات طول پیوند و زاویه‌ی پیوند فلز-اکسیژن توضیح داد.

مراجع

[1] Satalkar M., Kane S.N., "*On the study of Structural properties and Cation distribution of $Zn_{0.75-x}Ni_xMg_{0.15}Cu_{0.1}Fe_2O_4$ nano ferrite: Effect of Ni addition*", Journal of Physics: Conference Series 755 (2016) 012050.

[2] Assar S.T., Abosheiasha H.F., Sayed A.R.El., "*Effect of γ-rays irradiation on the structural, magnetic, and electrical properties of Mg–Cu–Zn and Ni–Cu–Zn ferrites*," Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 23 (2014) 037503.

[3] Sefatgol R., Gholizadeh A., "*The effect of the annealing temperature on the microstructural, magnetic, and spin-dynamical properties of Mn–Mg–Cu–Zn ferrites*", Physica B 624 (2022) 413442.

[4] Blooki F., Khandan Fadafan H., Lotfi Orimi R., "*Effect of Mn^{2+} substitution on the structure and magnetic properties of nanosized $Ni_{(0.5-x)}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ (x = 0, 0.25, 0.35, 0.5) ferrites prepared by co-precipitation method*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 23 (2015) 285-294.

[5] Zaker A., "*The Effect of Microstracture in Magnetic Properties of Barium Ferrite*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 3 (1995) :113-122

[6] Haque M.M., Huq M., Hakim M.A., "*Effect of Cu for Mn on the magnetic properties of Mn-Zn ferrites*", Indian J. Phys. 78A (2004) 397-400.

[7] Alam F., Khan Mohammad H. R., Das H.N., Hossain A.A.K.M., "*Structural and Magnetic Properties of $Mn_{0.50-x}Zn_{0.50}Cu_xFe_2O_4$*", Materials Sciences and Applications 4 (2013) 831-838.

[8] Manjurul Haque M., Huq M., Hakim M.A., "*Influence of CuO and sintering temperature on the microstructure and magnetic properties of Mg–Cu–Zn ferrites*", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008) 2792–2799.

[9] Reddy M.P., Penchal M., Ramana M.V., Venkata M., Madhuri W., Sadhana K., Kumar K. V.S., R.R. Reddy, "*Effects of sintering temperature on structural and electromagnetic properties of MgCuZn ferrite prepared by microwave sintering*", Adv. Appl. Ceram. 114 (2015) 326–332.

[10] Gill N.K., Puri R.K., "*Mossbauer study of $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Cr_xO_4$ ferrites*", Spectrochimica Acta A 41 (1985) 1005–1008.

[11] El-Sayed A.M., "*Effect of chromium substitutions on some properties of NiZn ferrites*", Ceramics International 28 (2002) 651–655.

[12] Manikandan A., Judith Vijaya J., John Kennedy L., Bououdina M., "*Structural, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ nanoparticles prepared by microwave combustion method*", Journal of Molecular Structure 1035 (2013) 332–340.

[13] Manikandan A., JohnKennedy L., Bououdina M., JudithVijaya J., "*Synthesis, Optical and magnetic properties o pure and Co-doped $ZnFe_2O_4$ nanoparticles by microwave combustion method*", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 349 (2014) 249–258.

[14] Abareshi M., Goharshadi E.K., Zebarjad S.M., Fadafan H.K., Youssefi A., "*Fabrication, characterization and measurement of thermal conductivity of Fe_3O_4 nanofluids*", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322 (2010) 3895-3901.

[15] Manikandan A., Judith Vijaya J., John Kennedy L., Bououdina M., "*Microwave combustion synthesis, structural, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Sr_xFe_2O_4$*

Journal of the American Ceramic Society 100 (2017) 3577-3588.

[23] Gholizadeh A., Tajabor N., "*Influence of N_2- and Ar-ambient annealing on the physical properties of SnO_2:Co transparent conducting films*", Mater. Sci. Semicond. Process. 13 (3) (2010) 162–166.

[24] Shannon R.D., "*Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*", Acta Cryst. A 32 (1976) 751–767.

[25] Gholizadeh A., "*A comparative study of the physical properties of Cu-Zn ferrites annealed under different atmospheres and temperatures: Magnetic enhancement of $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles by a reducing atmosphere*", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 452 (2017) 389-397.

[26] Mahmoudi S., Gholizadeh A., "*Effect of non-magnetic ions substitution on the structure and magnetic properties of $Y_{3-x}Sr_xFe_{5-x}Zr_xO_{12}$ nanoparticles*", J. Magn. Magn. Mater. 456 (2018) 46–55.

[27] Ajmal M., Asghari M., "*Structural, electrical and magnetic properties of $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites ($0\leq x\leq 1$)*", Journal of Alloys and Compounds 460 (2008) 54-59.

[28] Khedri H., Gholizadeh A., Malekzadeh A., "*Effect of annealing temperature on structural, optical and catalytic properties of Cu-Zn ferrite nanoparticles*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24 (2016) 297-308.

nanoparticles", Ceramics International 39 (2013) 5909–5917.

[16] Ajmal M., Asghari M., "*Structural, electrical and magnetic properties of $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites*", Journal of Alloys and Compounds 460 (2008) 54-59.

[17] Banerjee M., Verma N., Prasad R., "*Structural and catalytic properties of $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles*", Journal of Materials Science 42 (2007)1833-1837.

[18] Shamgani N., Gholizadeh A., "*Structural, magnetic and elastic properties of $Mn_{0.3-x}Mg_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_3O_4$ nanoparticles*", Ceramics International 45 (2019) 239-246.

[19] Gholizadeh A., Jafari E., "*Effects of sintering atmosphere and temperature on structural and magnetic properties of Ni-Cu-Zn ferrite nanoparticles: magnetic enhancement by a reducing atmosphere*", J. Magn. Magn. Mater. 422 (2017) 328–336.

[20] Gholizadeh A., Beyranvand M., "*Structural, magnetic, elastic, and dielectric properties of $Mg_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles*", Physica B: Physics of Condensed Matter 584 (2020) 412079.

[21] Beyranvand M., Gholizadeh A., "*Structural, magnetic, elastic, and dielectric properties of $Mn_{0.3-x}Cd_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles*", Journal of Materials Science: Materials in Electronics 31 (2020) 5124-5140.

[22] Ahmad Gholizadeh, "*A comparative study of physical properties in Fe_3O_4 nanoparticles prepared by coprecipitation and citrate methods*",